

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-309921

(43)Date of publication of application : 02.12.1997

(51)Int.Cl.

C08F 10/02

C08L 23/04

(21)Application number : 08-125981

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 21.05.1996

(72)Inventor : YAMAMOTO ISAMU
KAMINARI TADAHIRO
AIBA MITSUHIRO
SHINOHARA MASAYUKI

(54) ETHYLENE POLYMER OF BLOW MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ethylene polymer which has satisfactory buckling strength and ESCR and is good in the cuttability of a molten parison.

SOLUTION: This ethylene polymer satisfies the following requirements: (1) the melt index is 0.01 to 1.0g/10min, the density is 960 to 973kg/m³, and PDI defined by the formula is 110 to 400: $PDI = \omega_2 / (\omega_1 \times 10)$ (wherein ω_1 represents the angular velocity at a dynamic modulus of elasticity (G'¹) of 3×10^3 dyne/cm²; and ω_2 represents the angular velocity at a dynamic modulus of elasticity (G'²) of 3×10^5 dyne/cm²); and (2) an ethylene copolymer comprising (a) a copolymer of ethylene with an α -olefin and (b) a homopolymer of ethylene or a copolymer of ethylene with an α -olefin has been washed with a solvent, and the component (a) has an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 10 to 13dl/g and an α -olefin unit content of not more than 10wt.% and is contained in an amount of 11 to 15wt.% while the component (b) has an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 1.3 to 1.8dl/g and an α -olefin unit content of not more than 5wt.% and is contained in an amount of 89 to 85wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-309921

(43)公開日 平成9年(1997)12月2日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 10/02	M J G		C 0 8 F 10/02	M J G
C 0 8 L 23/04	L C D		C 0 8 L 23/04	L C D

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-125981

(22)出願日 平成8年(1996)5月21日

(71)出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目6番1号

(72)発明者 山本 勇

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(72)発明者 神成 忠宏

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(72)発明者 相場 光弘

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 東平 正道

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 中空成形用エチレン系重合体

(57)【要約】 (修正有)

【課題】十分な座屈強度とE S C Rを有し、熔融バリソンのカット性の良好なエチレン系重合体。

【解決手段】(1)メルトインデックスが0.01~1.

$$P D I = \omega_2 / (\omega_1 \times 10)$$

ω_1 : 動的弾性率 $G'_{1} = 3 \times 10^3$ dyne/cm²における角速度

ω_2 : 動的弾性率 $G'_{2} = 3 \times 10^5$ dyne/cm²における角速度

(2) (a) 成分のエチレンと α -オレフィンとの共重合体と(b) 成分のエチレン単独重合体ないしはエチレンと α -オレフィンとの共重合体からなるエチレン系重合体を

0 g/10分、密度が960~973 kg/m³、かつ、式(1)で定義されるP D Iが110~400であるエチレン系重合体。

.....(1)

溶剤で洗浄しなお、(a)成分の極限粘度 $[\eta] = 1.0 \sim 1.3$ dl/g、 α -オレフィン単位の含有量 ≤ 10 重量%、割合 11~15重量%、(b)成分の極限粘度 $[\eta] = 1.3 \sim 1.8$ dl/g、 α -オレフィン単位の含有量 ≤ 5 重量%、割合 89~85重量%であるエチレン系重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メルトインデックスが0.01~1.0 g/10分であり、密度が960~973 kg/m³で

$$PDI = \omega_2 / (\omega_1 \times 10)$$

ω_1 : 動的弾性率 $G'_{\omega_1} = 3 \cdot 10^3$ dyne/cm²における角速度

ω_2 : 動的弾性率 $G'_{\omega_2} = 3 \cdot 10^5$ dyne/cm²における角速度

【請求項2】 下記(a)成分のエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体と(b)成分のエチレン単独重合体ないしはエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体からなるエチレン系重合体を溶剤で洗浄することにより製造される請求項1に記載の中空成形用エチレン系重合体。

(a) 成分: 極限粘度 $[\eta] = 10 \sim 13$ dl/g

α -オレフィン単位の含有量 ≤ 10 重量%

割合 11~15 重量%

(b) 成分: 極限粘度 $[\eta] = 1.3 \sim 1.8$ dl/g

α -オレフィン単位の含有量 $= 5$ 重量%

割合 89~85 重量%

【請求項3】 ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンのいずれかの単独又は2種以上の混合物からなる溶媒を用いて、40~90℃の温度範囲で洗浄する請求項2に記載の中空成形用エチレン系重合体

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、中空成形用に適したエチレン系重合体に関するものであって、詳しくは、薄肉化しても十分な座屈強度と耐環境応力亀裂性(以下、ESCRと称することがある。)を有し、かつ、溶融バリソンのカット性の良好なエチレン系重合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】中小型容器の分野では、環境問題やコストダウンの観点から容器14.4当たりの樹脂使用量(目付け)低減が要求されている。この目付け低減には容器の薄肉化が必要であるが、単に薄肉化すれば、圧縮荷重に対する抵抗性(座屈強度)が低下してしまうので、材料の密度を上げて弾性率を高くする等の手段がとられている。

【0003】しかし、材料の密度を上げると、中小型容器の主要な用途である洗剤容器等では、内容物の作用による破壊に対する抵抗性(耐環境応力亀裂性)が低下す

$$PDI = \omega_2 / (\omega_1 \times 10)$$

ω_1 : 動的弾性率 $G'_{\omega_1} = 3 \cdot 10^3$ dyne/cm²における角速度

ω_2 : 動的弾性率 $G'_{\omega_2} = 3 \cdot 10^5$ dyne/cm²における角速度

(2) 下記(a)成分のエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体と(b)成分のエチレン単独重合体ないしはエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体からなるエチ

あり、かつ、下記の式(1)で定義されるPDIが110~400であることを特徴とする中空成形用エチレン系重合体。

$$\dots (1)$$

る。このESCRの低下は、成形加工技術により容器の肉厚分布パターンやピンチオフ形状を調整することである程度改善できるが、容器の生産性が低下したり、特殊な成形機が必要となったりするのでコストアップとなっている。

【0004】そこで、薄肉化するために密度を上げててもESCRが低下しない中空成形用エチレン重合体組成物が例えば特開平5-255440号公報や特開平7-242775号公報に提案されているが、ESCRと座屈強度の関係は満足のいくものであるが、中空成形で重要な工程である溶融バリソンのカット性、特にカッター刃に熱をかけないコールドカットシステムにおけるカット性に劣るという欠点がある。このカット性が劣ると、例えばブローアップ時に挿入されるブローピンが切断できなかったバリソンに巻き込まれてブローアップできなかったり、ブローアップができて容器の目付けの変動が大きくなり不良品となったりする。

【0005】なお、カッター刃に熱をかけるホットカットシステムにすることでカット性はある程度改善されるが、カッター刃に溶融バリソンの樹脂が蓄積し、頻繁に刃を清掃する必要があり、生産性や機器管理の面から望ましくない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、目付けを低減しても十分な座屈強度とESCRを有する洗剤等の容器が得られ、かつ、溶融バリソンのカット性の良好なエチレン系重合体を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、鋭意検討した結果、下記の特性を有するエチレン系重合体とすることで目的を達成できることを見出し、本発明を完成した。

(1) メルトインデックスが0.01~1.0 g/10分であり、密度が960~973 kg/m³であり、かつ、下記の式(1)で定義させるPDIが110~400であることを特徴とする中空成形用エチレン系重合体。

$$\dots (1)$$

レン系重合体を溶剤で洗浄することにより製造される上記(1)に記載の中空成形用エチレン系重合体。

【0008】

(a) 成分: 極限粘度 $[\eta] = 10 \sim 13$ dl/g

α -オレフィン単位の含有量 ≤ 10 重量%

割合 11~15 重量%

(b) 成分: 極限粘度 $[\eta] = 1.3 \sim 1.8$ dl/g

α -オレフィン単位の含有量 ≤ 5 重量%

割合 89~85重量%

(3) ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンのいずれかの単独又は2種以上の混合物からなる溶媒を用いて、40~90℃の温度範囲で洗浄する上記(2)に記載の中空成形用エチレン系重合体。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の中空成形用エチレン系重合体は、以下に示すメルトインデックス、密度及びPDIを満足するものであることを特徴とする。この重合体のメルトインデックス(以下、MI)は、0.01~1.0g/10分、好ましくは0.1~0.8g/10分である。0.01g/10分未満であると、ボトルの生産性が低下し、一方、MIが1.0g/10分を超えると、ドロダウンし易くなり、偏肉が発生し易くボトル成形が困難となるため、いずれも好ましくない。なお、MIはJIS-K-6760に従い、190℃、荷重2.16kgfで測定する。

【0010】また、重合体の密度は、960~973kg/m³、好ましくは962~968kg/m³のものである。960kg/m³未満であると、弾性率が低く、薄肉化が困難となり、一方、密度が973kg/m³を超えると、耐衝撃性が低下するため、いずれも好ましくない。なお、密度はJIS-K-7112のD法に従って測定する。試料ベレットはメルトインデックス計

$$PDI = \omega_2 / (\omega_1 \times 10)$$

ω_1 : 動的弾性率 $G'_1 = 3 \times 10^3$ dyne/cm²における角速度

ω_2 : 動的弾性率 $G'_2 = 3 \times 10^5$ dyne/cm²における角速度

なお、粘弾性の測定は、レオメトリックス社製システムIV動的粘弾性測定装置を使用し、板厚1mmのプレス成形試験片により、窒素ガス雰囲気下、温度190℃、歪み15%、コーン/プレートで角速度 $10^{-2} \sim 10^2$ ラジアン/秒の条件において行う。本発明の中空成形用エチレン系重合体は、下記(a)成分のエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体を重合した後に、(b)成分のエチレン単独重合体ないしはエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体を重合する二段重合法又は(b)成分を重合した後に、(a)成分を重合する二段重合法で得られたエチレン系重合体を溶剤で洗浄することにより製造することができる。好ましくは、(a)成分を重合した後に、(b)成分を重合する二段重合法で得られたエチレン系重合体を溶剤で洗浄することにより製造する方法である。

【0014】(a)成分は、エチレンと他の α -オレフィンとの共重合体であって、極限粘度 $[\eta]$ が10~13dl/gであり、 α -オレフィン単位の含有量が10重量%以下、好ましくは0.5~5重量%の範囲で、この割合は11~15重量%である。(b)成分は、エチレン単独重合体ないしはエチレンと他の α -オレフィンとの

を用いて190℃で溶融し、直径3mmのオリフィスから押し出した棒状サンプルを小片に切り、この小片を自動温度調節恒温槽を用いて、次の温度パターンの順序で状態調節して、密度測定用のサンプルとする。①まず昇温速度97℃/時間で室温23℃から120℃へ1時間で昇温する。②次に、120℃で1時間保持する。③さらに、降温速度129℃/時間で120℃から23℃へ45分間で降温する。

【0011】さらに、本発明の中空成形用エチレン系重合体は、以下に定義される重合体のPDIが、110~400の範囲、好ましくは120~350の範囲のものである。110未満であると、ボトルESCRが低下する傾向にあり、一方、400を超えると、パリソノカット性が悪くなるだけでなく、得られるエチレン系重合体の剛性とESCRとのバランスが悪化する傾向がみられるため、いずれも好ましくない。

【0012】このPDIは、粘弾性測定装置で、角速度 ω を変化させて動的弾性率 G' を測定し、角速度 ω と動的弾性率 G' の関係を求め、動的弾性率 $G'_1 = 3 \times 10^3$ dyne/cm²における角速度 ω_1 と動的弾性率 $G'_2 = 3 \times 10^5$ dyne/cm²における角速度 ω_2 から次の式(1)により算出するものである。これは上記のようにパリソノカット性と相関がある。

【0013】

$$\dots (1)$$

共重合体であって、極限粘度 $[\eta]$ が1.3~1.8dl/gであり、 α -オレフィン単位の含有量が5重量%以下、好ましくは3重量%以下、より好ましくはエチレン単独重合体であって、この割合は89~85重量%である。

【0015】上記エチレンと他の α -オレフィンとの共重合体からなる成分(a)をさらに詳しく述べると、他の α -オレフィンとしては、エチレン以外のもの、例えばプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1、ビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。これらの「他の α -オレフィン」は、1種のみを用いてもよいし、或いは2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、ここで用いられる「他の α -オレフィン」は、後述する(b)成分において用いる「他の α -オレフィン」とは、同一のものであってもよいし、異なるものであってもよい。

【0016】このような他の α -オレフィン単位の含有量は、(a)成分においては10重量%以下、好ましくは0.5~5重量%の範囲である。ここで他の α -オレフィン単位の含有量が10重量%を超えると、溶剤可溶成分が増加するとともに、長時間にわたる連続運転が困難になる。また、(a)成分(エチレン共重合体成分)の極限粘度 $[\eta]$ は、10~13dl/gの範囲のものである。ここで極限粘度 $[\eta]$ が10dl/g未満のもので

は、得られるエチレン系重合体のボトルE SCRが不十分となり、一方、極限粘度 $[\eta]$ が 1.3 dl/g を超えると、バリソニック性が悪化するため、いずれも好ましくない。

【0017】次に、エチレン単独重合体又はエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体からなる成分(b)をさらに詳しく述べると、「他の α -オレフィン」としては、上記したものが挙げられ、(a)成分において用いる「他の α -オレフィン」とは、同一のものであってもよいし、異なるものであってもよいことは、上記した通りである。

【0018】このような他の α -オレフィン単位の含有量は、(b)成分においては5重量%以下、好ましくは3重量%以下、より好ましくはエチレン単独重合体である。ここで他の α -オレフィン単位の含有量が5重量%を超えると、得られるエチレン系重合体の剛性とE SCRとのバランスが悪化する傾向がみられるため、好ましくない。

【0019】また、(b)成分の極限粘度 $[\eta]$ は $1.3 \sim 1.8 \text{ dl/g}$ の範囲のものである。この極限粘度 $[\eta]$ が 1.3 dl/g 未満ではバリソニック性が悪化し、一方、極限粘度 $[\eta]$ が 1.8 dl/g を超えると、得られる中空成形容器の剛性が低下するため、いずれも好ましくない。なお、極限粘度 $[\eta]$ はデカリン中、 135°C で測定する。

【0020】上記(a)成分及び(b)成分を二段重合する代表的な方法としては、(A)チタン含有固体触媒成分と、(B)有機アルミニウム化合物と、(C)電子供与体とからなる触媒の存在下に、エチレンと他の α -オレフィンを重合させて、(a)成分を重合し、次にエチレン単独又はエチレンと他の α -オレフィンを重合させて、(b)成分を重合する方法を挙げることができる。また、上記触媒の存在下に、エチレン単独又はエチレンと他の α -オレフィンを重合させて、(b)成分を重合し、次にエチレンと他の α -オレフィンを重合させて、(a)成分を重合する方法を挙げることができる。

【0021】より詳しく述べると、上記した如き触媒の所定量を、好ましくは不活性溶媒、例えばヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素溶媒に加え、この触媒の存在下に、(イ)エチレンと他の α -オレフィンを重合させて、極限粘度 $[\eta]$ が $1.0 \sim 1.3 \text{ dl/g}$ で、且つ、他の α -オレフィン単位の含有量が10重量%以下のエチレン共重合体を、重合体全重量の11~15重量%の割合で製造して(a)成分を得る工程、(ロ)エチレン単独又はエチレンと他の α -オレフィンを重合させて、極限粘度 $[\eta]$ が $1.3 \sim 1.8 \text{ dl/g}$ のエチレン単独重合体又は他の α -オレフィン単位の含有量が5重量%以下のエチレン共重合体を、重合体全重量の89~85重量%の割合で製造して(b)成分を得る工程を任意の順序で行うことにより、まずエチレン系重合

体を製造する。

【0022】このような二段重合法によるエチレン系重合体の製造法は、例えば特開平3-277611号公報に記載されている。本発明の中空成形用エチレン系重合体は、上記のようにして得られたエチレン系重合体を、溶剤で洗浄することにより、製造することができる。この溶剤洗浄に使用する溶剤としては、例えばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の不活性溶剤が挙げられる。また、洗浄温度は、通常、 $40 \sim 90^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 80^\circ\text{C}$ である。洗浄温度が 40°C 未満であると、重合体中にヘキサン洗浄分の残量が多くなり、ボトルE SCRの向上効果が低くなり、一方、洗浄温度が 90°C を超えると、所望のヘキサン洗浄分以外の成分も溶出し、ボトルE SCRの向上効果が低くなるため、いずれも好ましくない。

【0023】この溶剤洗浄は、スラリー重合の場合、上記溶剤1リットルに対して、上記のようにして得られたエチレン系重合体を200~500gの割合でスラリー分散させ、上記温度で攪拌することにより行なうことができる。ここでスラリー濃度が上記範囲未満であると、所望のヘキサン洗浄分以外の成分も溶出し、ボトルE SCRの向上効果が低くなり、一方、スラリー濃度が上記範囲を超えると、重合体中にヘキサン洗浄分の残量が多くなり、ボトルE SCRの向上効果が低くなるため、いずれも好ましくない。また、気相重合でも、適切な溶剤と洗浄温度で洗浄すればよい。

【0024】また、本発明の中空成形用エチレン系重合体は、(a)成分のエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体と(b)成分のエチレン単独重合体ないしはエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体をそれぞれ別々に重合したものからなる組成物を上記のように溶剤で洗浄することにより製造することもできる。さらには、(a)成分のエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体と(b)成分のエチレン単独重合体ないしはエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体をそれぞれ別々に重合し、上記のように溶剤で洗浄したものからなる組成物であってもよい。

【0025】以上のようにして本発明の目的とする中空成形用エチレン系重合体を製造することができる。

【0026】

【実施例】次に、本発明を実施例により詳しく説明する。

実施例1

(1) 固体触媒成分の調製

ジエトキシマグネシウム890g(7.8モル)を含有するヘキサンスラリー7リットルに、テトラ-n-ブトキシチタン20g(0.6モル)を溶解したヘキサン溶液5リットルを、 20°C にて添加した後、これにエチルアルミニウムジクロリドの50重量%ヘキサン希釈液9.4リットルを、攪拌しながら 40°C で60分間かけ

て滴下し、さらに還流下に120分間反応させた。次いで、反応液中に塩素が検出されなくなるまで乾燥ヘキサンで洗浄し、その後、ヘキサンを加え、全容量を30リットルとした。

【0027】(2) エチレン系重合体の製造
200リットル容の第1段目〔(イ)工程〕の重合反応器に、エチレンを1.4kg/時間、ヘキサンを21リットル/時間及びブテン-1を47g/時間の割合で連続的に供給すると共に、前記(1)で得られた固体触媒成分を、チタン換算で0.6ミリモル/時間、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン0.9ミリモル/時間及びトリイソブチルアルミニウム18ミリモル/時間の割合で導入し、共重合を行なった。このものの $[\eta]$ 、 α -オレフィン含有量はそれぞれ11dl/g、1.7重量%であった。

第2段目で生成したエチレン重合体の $[\eta]$

$$100 \times (\text{二段重合後} [\eta]) - (\text{第1段目} [\eta]) \times (\text{第1段目の重量\%})$$

第2段目の重量%

【0031】(3.) 溶剤洗浄並びに中空容器の成形
上記(2)で得られた重合体に、スラリー濃度が360g/リットルとなるようにヘキサンを加え、温度50℃で洗浄した後、遠心分離器でヘキサンを分離し、表1に示す性状を有する中空成形用エチレン系重合体を得た。このMI、密度及びPDIを前述したようにして測定し、表1に示す。

【0032】次に、この中空成形用エチレン系重合体を成形材料として、下記の条件で中空ハンドルボトルを成形した。用いた材料の物性と、成形して得られたボトルの物性とを表1に示す。なお、材料のESCRはベル法(ASTM D-1693)に準拠して測定した。

(i) 容器の成形

① 成形方法

成形機は、直径50mmの中空成形機(L/D=20、CR=1.6、日本製鋼所製)、ダイ/コア=72.5/

ピンチオフパラメータ(P/Oパラメータ)(%)

$$= [2c / (a+b)] \times 100$$

【0034】③ パリソンカット性

ヘッド温度 190℃、吐出量 10kg/hrの条件で、パリソン径50mm、パリソン肉厚1~1.5mmの溶融パリソンを形成し、これをエアーシリンダーに接続した短冊型カッターでカットする。このカッターは速度150mm/秒で水平方向に移動させる。パリソンカット性は、高速ビデオカメラに撮影し、カットされる瞬間のパリソン変形角(θ 、第2図に示す。)を測定し、パリソンカット性を定量化し、評価する。パリソン変形角が大きい程、カット性が良好であり、カット性が不良のものは、 $\theta=0$ とみなす。

【0028】このようにして得られた第1段目の重合反応器の重合液を、連続的に200リットル容の第2段目〔(ロ)工程〕の重合反応器に導いた。この第2段目の重合反応器に、エチレンを8.6kg/時間、ヘキサンを10リットル/時間の割合で連続的に供給すると共に、水素を連続的に供給し、80℃で重合して、重合液を得た。第2段目で生成したエチレン重合体の $[\eta]$ は、1.39dl/gであった。また、第1段目の共重合体の割合が14重量%、第2段目のエチレン重合体の割合が86重量%であった。

【0029】なお、第2段目で生成したエチレン重合体の $[\eta]$ は、次式で算出する。

【0030】

【数1】

70.0mm(直径)を用い、設定温度は、シリンダー、ヘッド、ダイのいずれも190℃で、金型温度は20℃とし、定格容量1.2リットルの試験用ハンドル付容器を成形した。

【0033】② 肉厚分布の調節

容器の座屈強度とESCRは、同一材料で目付けが同等であっても、肉厚分布やピンチオフ特性が異なれば変化する。そこで材料間の弾性率とESCRの違いによる容器の座屈強度とESCRを評価するため、肉厚分布及びピンチオフ形状は、成形条件を調節することにより、それらが同等となるように調節した。なお、ピンチオフ形状は、ピンチオフパラメータ(%)で評価したが、該値は、容器底部のピンチオフ形状を表した第1図のピンチオフ部(c)を挟んだ(a)部、(b)部の肉厚を、それぞれcmm、amm、bmmとすると、次の式(2)で表わされ、最小肉厚はc(mm)で表わされる。

$$\dots (2)$$

【0035】(ii) 容器の物性測定法

成形直後より24時間以上、23℃、湿度50%にて状態調節した容器について、座屈強度及びESCRを下記の方法により測定した。

① 座屈強度

水道水を定格容量注入した容器について、大型圧縮試験機〔TENSILON/CTM-I-5000、(株)東洋精機製作所製〕を用いて、12.5mm/minの圧縮速度で圧縮し、この圧縮試験中に変形する容器が示す力が最大となった時点の力を座屈強度とした。

【0036】② ボトルESCR

10%濃度のアンタロック Co-630 水溶液を、容器定格容量の10%充填した後、熔融樹脂で容器の口を密封し、内部空気が漏れないようにした。このように調製した容器10本を65℃のオーブン中に設置して、容器が液漏れするまでの時間を定期的に測定した。容器10本中、5本が液漏れする時間を統計的に求めて、 F_{50} として示した。

【0037】実施例2及び3

表1に示すようになるように、極限粘度、割合、 α -オレフィン量を変えたこと以外は、実施例1と同様にして

表1. エチレン系重合体の性状及び物性

	実施例			比較例					
	1	2	3	1	2	3	4	5	6
第1段目	(η) dl/g	11	11	12	13	9	11	17	12
	割合 重量%	14	13	13.5	15	15	13	20	10
	α レフィン量 重量%	1.7	1.6	1.7	2.5	1.5	1.6	1.5	1.6
第2段目	(η) dl/g	1.39	1.46	1.45	1.20	1.50	1.82	1.45	1.44
	割合 重量%	86	87	86.5	85	85	87	80	80
									1.47
重合体	MI g/10分	0.26	0.31	0.33	0.38	0.53	0.17	0.08	0.14
	密度 kg/m ³	963	964	964	964	964	959	964	964
	PDI	298	162	195	425	80	143	785	450
物性	変形角 θ °	13	21	20	0	33	24	1)	0
	引張 ESCR hr	153	147	213	160	30	310	2)	163
	座屈強度 kg	56	56	58	55	57	45	2)	58
	P/O比 %	70	71	71	71	68	70	2)	73
									67

1)糸引きが発生。 2)吐出量が不足し、規定の目付けのボトルを作成不可。
なお、 $\theta = 0$ で、バリソンカット性の不良のものは、ホットカッターで成形実施。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、目付けを低減しても十分な座屈強度とESCRを有し、かつ、熔融バリソンのカット性が良好な中空成形用エチレン系重合体を得られ、各種中空成形用容器の材料として極めて有効に利用することができる。また、この中空成形用エチレン系重合体は、エチレンと他の α -オレフィンとの共重合体 (a) 成分)を重合した後に、エチレン単独重合体ないしはエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体 (b) 成分)を重合する二段重合法又は(b)成分を重合した後に、(a)成分を重合する二段重合法で得られたエチレン

重合、洗浄、成形及び評価を行なった。用いた材料の物性と、成形して得られた容器の物性とを表1に示す。

【0038】比較例1～6

表1に示すようになるように、極限粘度、割合、 α -オレフィン量を変えたこと以外は、実施例1と同様にして重合、洗浄、成形及び評価を行なった。用いた材料の物性と、成形して得られた容器の物性とを表1に示す。

【0039】

【表1】

系重合体を溶剤で洗浄することにより容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1図は、容器底部断面のピンチオフ形状を示したものである。

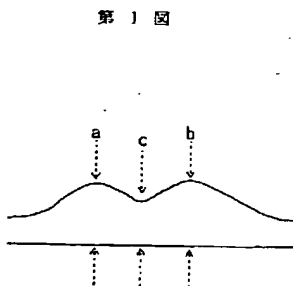
【図2】第2図は、バリソンカット性の評価法について示したものである。

【符号の説明】

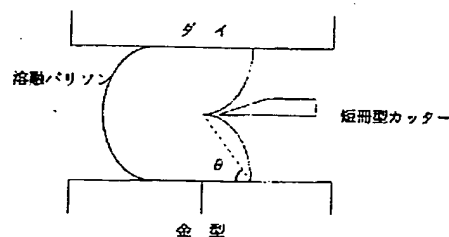
第1図中、符号cはピンチオフ部の肉厚を示し、a、bは、c部を挟んだ厚肉部の肉厚を示す。

第2図中、 θ はバリソン変形角を示す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 篠原 正之

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)